Ueber einige secundäre Diamine der Fettreihe.

Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Bernard Napieralski

aus **Ostrowy**, Gouvern. Warschau

(Russ. Polen.)

Uster-Zürich.

Druck von A. DIGGELMANN.

1893.

Ueber einige secundäre Diamine der Fettreihe.

Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

Bernard Napieralski

aus Ostrowy, Gouvern. Warschau

(Russ. Polen.)

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann.

1893.

Meinen theueren Verwandten

Herr und Frau **von Chodorowski**

in

dankbarer Verehrung gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn **Dr. Aug. Bischler** im chemischen Laboratorium der Universität Zürich, Abtheilung des Herrn **Prof. Victor Merz,** während der Sommer- und Winter-Semester 1891/92 und theilweise noch im Sommer-Semester 1892 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn **Dr. Aug. Bischler** für das stete Interesse und die Unterstützung, die er mir während dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0134

Ueber einige secundäre Diamine der Fettreihe.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass bei gewissen Nitro- und Nitrosoanilinderivaten die Amidogruppe, resp. alkylirte Amidogruppe beim Kochen mit fixen Alkalien abgespalten und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann.

Es scheint, dass diese Reaction zum ersten Male von Adolf Baeyer und H. Caro[1]) beim Kochen des p. Nitrosodimethylanilins mit Alkalien beobachtet wurde; sie bekamen dabei Nitrosophenol und Dimethylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\NO\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}OK\\NO\end{cases} + HN(CH_3)_2$$

Ein gleiches Verhalten zeigen andere tertiäre und secundäre Nitrosoaniline[2]), auch das Nitrosoanilin selbst[3]).

Etwas schwieriger als die Nitrosoaniline reagiren in demselben Sinne die Mononitroaniline (para und ortho — das m-Nitranilin bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert); bei Di- und Trinitroanilin wird die Amidogruppe noch leichter durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

In letzter Zeit hat Aug. Bischler[4]) gezeigt, dass das Dinitrosodiphenyldiaetylendiamin beim Erhitzen mit Alkalien ebenfalls Nitrosophenol und Amin — hier Diae-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 811—963.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 622. XIX, 2994.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2474. XXI, 684.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIV, 716.

thylendiamin giebt, dass also nicht nur bei Monoaminen, sondern auch bei Nitrosoderivaten von phenylirten Diaminen der Stickstoffrest durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann.

Es war desshalb mehr als wahrscheinlich, dass die gleiche Reaction sich auch bei den Diphenyldialkylaethylendiaminen bewähren wird; auf diese Weise konnte man aus leicht zugänglichen Anilinderivaten zu sekundären Aethylendiaminen gelangen.

Von diesen Verbindungen wurde eine — das Diaethylaethylendiamin — von A. W. Hofmann beschrieben; er erhielt es 1) aus Aethylendiamin und Jodaethyl[1]) und 2) aus Aethylenbromid und Aethylamin[2]). Beide Methoden haben wohl theoretische, jedoch keine grosse praktische Bedeutung. Die erste Methode habe ich selbst ausprobirt und geringe Ausbeuten erhalten (die Beschreibung folgt weiter unten), man braucht dazu das ziemlich kostspielige Aethylendiamin und bekommt eine Reihe höher substituirter Amine. Nach dem zweiten Verfahren hat Hofmann nicht weniger als sieben verschiedene Amine isolirt.

A. W. Hofmann bespricht das Diaethylaethylendiamin nur mit wenigen Worten und gibt von den Eigenschaften nur Allgemeines an, so dass man nicht einmal einsehen kann, ob er diesen Körper in reinem Zustande in Händen hatte. Die Quantitäten, die ihm zur Verfügung standen, werden geringe gewesen sein.

Nach dem von mir in Aussicht genommenen Verfahren würde man die secundären Diamine von vornherein einheitlich bekommen, die Entstehung von Gemischen verschiedener Amine, wie das bei A. W. Hofmann der Fall war, ist dabei ausgeschlossen.

Die gemuthmasste Reaction verlief auch im gewünschten Sinne; das Diaethylaethylendiamin bekam ich auf diese Weise in ziemlich guter Ausbeute, während für

[1]) Jahresb. über d. Fort. d. Chem. 1859–386.

[2]) Jahresb. über d. Fort. d. Chem. 1859. 386, 1861–521.

das Dimethylaethylendiamin die erzielte Ausbeute nicht glänzend genannt werden kann.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit bedurfte ich des Diphenyldiaethylaethylendiamins und dessen niedrigsten Homologen — des Diphenyldimethylaethylendiamins.

Der erste Körper wurde von A. W. Hofmann aus Diphenylaethylendiamin und Jodaethyl beim Erhitzen im Rohr bereitet und als eine bei 70° schmelzende krystallinische Substanz beschrieben[1]).

Für die Darstellung grösserer Mengen von dieser Substanz erschien mir diese Methode für zu umständlich, wesshalb ich mich genöthigt sah, nach einem anderen Verfahren zu suchen.

Als zweckmässig erwies sich die von Lellmann und Schleich[2]) für die Gewinnung des Diphenyldiaethylendiamins ausgearbeitete Methode. Wie diese Chemiker aus Diphenylaethylendiamin in Anwesenheit von Alkali mit Aethylenbromid die genannte Verbindung erhielten, so habe auch ich aus Aethylanilin resp. Methylanilin und Aethylenbromid unter Hinzufliessenlassen von Alkali die alkylirte Diphenylaethylendiamine bekommen.

Es wurden hiebei Versuche mit Rohproducten von verschiedenem Procentgehalt an Monoaethyl-, resp. Monomethylanilin angestellt, woraus sich ergeben hat, dass die Ausbeute bei der Aethylverbindung in keiner grossen Abhängigkeit von der Reinheit des Ausgangsmaterials steht; dasselbe dagegen der Fall für das Methylderivat ist. Anilin dürfen die Rohalkylaniline für obigen Zweck nicht enthalten.

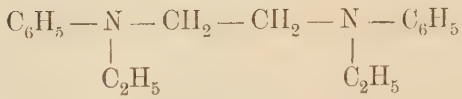
Beide dialkylirte Diphenylaethylendiamine wurden alsdann in ihre p-Nitrosoproducte verwandelt und mit Kalihydroxyd oder, wie ich im Laufe der Arbeit gefunden habe, besser mit alkohol. Kali, gekocht. Aus den Destillaten konnten die Basen leicht isolirt werden.

[1]) Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie 1859–389.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII, 1387.

Zunächst über das

Diphenyldiaethylaethylendiamin



Dargestellt aus Aethylenbromid und technischem Monoaethylanilin, dessen Gehalt an Monoaethylanilin durch Ueberführung in das Phenylaethylnitrosoamin ermittelt wurde.

In einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler wurden 115 gr. (2 Mol.) rohes Monoaethylanilin (62,2 pCt. Monoaethylanilin enthaltend) mit 55 gr. (1 Mol.) Aethylenbromid im Oelbade bis zum Sieden erhitzt und zu der Mischung 34 gr. Kali in 15 gr. Wasser tropfenweise zugesetzt.

Die eintropfende Lauge verursachte eine heftige Reaction unter Zischen und starkem Schäumen der sich dunkel färbenden Masse; nach dem etwa die Hälfte der Kalilauge verbraucht war, nahm das Schäumen ab und der Fluss wurde ein ruhiger. Nach Zusatz der gesammten Menge Kalihydrat wurde noch zwei Stunden bei gleicher Temperatur (Temperatur des Oelbades 225°) erhitzt.

Das so erhaltene dunkelbraune Oel wurde mit Wasser gewaschen, und von dem intact gebliebenem Aethyl- und Diaethylanilin durch Destillation mit Wasserdampf befreit; es wurde dabei aber auch ein kleiner Theil von dem Condensationsprodukte mitgerissen, welches aus den entwässerten Oelen nach längerem Stehen über Chlorcalcium auskrystallisirte (siehe weiter unten).

Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einer mit wenig Oel durchtränkten, krystallinischen, braunen Masse; durch Aufstreichen auf Thonplatten wurde es leicht von den oeligen Bestandtheilen befreit. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol

erhält man das Product in schneeweissen körnigen Kryställchen vom constanten Schm.-P. 73°. (Nach HOFMANN ist der Schm.-P. 70°).

Dass der Körper wirklich Diphenyldiaethylaethylendiamin ist, bestätigen die Analysenergebnisse.

I. 0,1258 gr. Substanz gaben:
0,3738 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,10194 gr. Kohlenstoff,
0,1016 „ Wasser „ 0,01128 „ Wasserstoff.

II. 0,1676 gr. derselben Substanz lieferten 15,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 711 mm. Barometerstand und 16° C.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2$		Gefunden I.	II.	
C =	216	80.60	81,03	—	pCt.
H =	24	8.95	8,97	—	„
N =	28	10.45	—	10.26	„
	268	100.00			

Wie oben angeführt, bekommt man denselben Körper aus den mit Wasserdampf übergetriebenen Oelen und zwar nach zwei bis dreiwöchentlichem Stehen dieser Oele über Chlorcalcium.

Es schieden sich dabei grosse rhomboedrische Krystalle aus, die nach einmaligem Umlösen aus Alkohol auch den Schm.-P. 73° zeigten.

Eine Verbrennung gab folgende Resultate:

Aus 0,1420 gr. Substanz erhalten:
0,4210 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,11481 gr. Kohlenstoff,
0,1123 „ Wasser „ 0,01247 „ Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden	
C =	80.60	80.85	pCt.
H =	8.95	8.79	„

Die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, der Analysenergebnisse und anderer Eigenschaften sprechen genügend für die Identität dieser Verbindung mit dem eigentlichen Condensationsproducte, dem Diphenyldiaethylaethylendiamin.

Aus Alkohol krystallisirt dieser Körper in kleinen, farblosen Kryställchen. Aus verdünnter Lösung krystallisiren nach mehrwöchentlichem Stehen bis 0,5 cm. grosse Rhomboeder aus, welche aber sehr leicht rauh und matt werden.

Herr Dr. C. SCHALL war so freundlich, die Krystalle zu untersuchen und ich erlaube mir, ihm auch an dieser Stelle für seine Güte meinen besten Dank dafür zu sagen.

Sein Befund lautet:

„Farblose, ziemlich durchsichtige Krystalle, anscheinend hexagonal (womit wohl auch die drei Paar gleicher Atomgruppen im Zusammenhang stehen, welche die angenommene Structurformel aufweist.) Meist Combinationen eines Rhomboeders, dessen Polkantenwinkel an verschiedenen Exemplaren von $59^0\,0' - 59^0\,14'$ variirte. Rhomboedrische Spaltbarkeit scheint vorhanden zu sein. Optische Untersuchung wegen Trübheit grösserer Individuen nicht gut ausführbar."

Das Diphenyldiaethylaethylendiamin ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in warmem und schwer in kaltem Alkohol; leicht löslich in kaltem Aether und Benzol, schwer löslich dagegen selbst in heissem Ligroin.

Die Verbindung ist ferner in Mineralsäuren leicht löslich und wird durch Alkalien wieder unverändert abgeschieden. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumbichromat zunächst grün und nach längerem Stehen violett.

Die Substanz ist stark elektrisch, beim Reiben der frisch umgelösten, noch feuchten Krystallen mit einem Platinspatel bemerkt man grosse, bläuliche Funken.

Die Ausbeute variirt zwischen 55 bis 65 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das Diphenyldiaethylaethylendiamin musste in das Dinitrosoproduct übergeführt werden, um aus demselben das Diamin abzuspalten.

Di-p-nitrosodiphenyldiaethylaethylendiamin.

$$NO-C_6H_4-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)-C_6H_4.NO$$

Ich habe 13,85 gr. des reinen Diphenyldiaethylaethylendiamins in 16,5 ccm. Salzsäure (Vol. Gew. = 1 . 1423) und 50 ccm. Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 7,5 gr. Natriumnitrit in 30 gr. Wasser tropfenweise unter guter Eiskühlung zugesetzt. Die resultirende gelbgrüne Flüssigkeit schied auf Zusatz von Soda ein grünes Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol umgelöst. Der Schmelzpunkt der grün gefärbten Blättchen liegt bei 166°.

Der Stickstoffgehalt entsprach demjenigen der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_2$.

0,1260 gr. Substanz gaben 19,4 ccm. Stickstoff bei 729 mm. Barometerstand und 20° C.

Berechnet	Gefunden
Stickstoff 17.17	16.87 pCt.

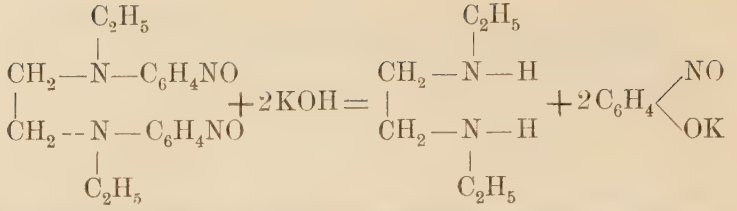
Das Nitrosoproduct ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht löslich in den warmen Solventien und in kaltem Chloroform.

Die Verbindung ist ferner leicht löslich in den warmen Solventien und in kaltem Chloroform.

Die Verbindung ist ferner leicht löslich in Mineralsäuren und wird durch Soda wieder gefällt.

Die Ausbeute an dem Nitrosokörper ist eine quantitative, wenn zur Nitrosirung ein ganz reines Diphenyldiaethylaethylendiamin angewendet wird.

Das Di-p-nitrosodiphenyldiaethylaethylendiamin wird beim Erwärmen mit Kalihydrat gespalten, gemäss der Gleichung:



in Nitrosophenol und das gesuchte Diaethylaethylendiamin, das als salzsaures Salz gereinigt wurde.

Salzsaures Diaethylaethylendiamin.

$$C_2H_5NHCH_2 - CH_2NHC_2H_5 . 2\,HCl.$$

Die Abspaltung des secundären Diamins aus der Dinitrosoverbindung ist eine ziemlich einfache Operation. Ich habe die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen studirt und gefunden, dass die Ausbeute an Diamin nicht so von der Reinheit des Nitrosoproductes abhängt, als von der Reinheit des Diphenyldiaethylaethylendiamins und dass ferner die Verseifung mit Kali nicht in wässeriger, sondern in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen werden muss. Da das Dinitrosoderivat in wässerigem Alkali unlöslich ist, so konnte man auch nur ein trägeres Einwirken erwarten. In einer etwa 30 pCt. alkoholischen Lösung ist die Wirkung des Kalihydrats auch noch weniger günstig, als bei einer etwa 50-prozentigen.

Aus den mannigfachen Versuchen mögen hier zwei Erwähnung finden.

Versuch I. 26,8 gr. Diphenyldiaethylaethylendiamin wurden in 25 ccm. Salzsäure (30 pCt.) mit 75 ccm. Wasser gelöst und eine Lösung von 14 gr. Natriumnitrit in der vierfachen Menge Wasser unter fortwährendem Schütteln und guter Kühlung zugegeben. Da ich gefunden habe, dass es ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute des Diamin ist, ob das Nitrosoproduct zuerst isolirt, gereinigt und dann weiter verarbeitet wird, oder ob es als Roh-

product verwendet wird, so habe ich die Reinigung umgangen und das obige Nitrosirungsgemisch mit einer Lösung von 20 gr. Kaliumhydroxyd in 150 ccm. Wasser und 150 ccm. Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade gekocht. Die grüngelbe Lösung färbte sich dabei immer mehr und mehr braun.

Nach etwa vierstündigem Erhitzen wurde die alkalische dunkelbraune Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Es destillirte zunächst eine gelbe, alkalisch reagirende alkoholische Lösung; später kam ein trübes Destillat mit einem gewürzigen, eigenthümlichen Geruch. Nachdem nichts mehr alkalisch reagirendes überging wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zu Trockene verdampft. Erhalten wurde eine schwarzbraune, krystallinische, mit Oel durchtränkte Masse.

Bei Versuch II wurde die Nitrosirung, wie bei Versuch I vorgenommen; die weitere Verarbeitung war modificirt, indem ich die doppelte Menge Kalihydrat, Alkohol und kein Wasser mehr dazu nahm.

Ein dem obigen gleiches Nitrosirungsgemisch wurde mit 40 gr. KOH und 150 ccm. Alkohol versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Stunde schied sich eine braune, flockige Masse aus. (Näheres darüber weiter unten). Nach längerem Erwärmen verschwanden die ausgeschiedenen Flocken und nach 4 bis 5 Stunden resultirte eine klare, braun gefärbte Lösung.

Beim Destilliren mit Wasserdampf ging eine stark ammoniakalisch riechende, gelbe Flüssigkeit über, die sich an der Luft sehr bald grün färbte; nach dem Neutralisiren derselben mit Salzsäure und Eindampfen bekam ich ein dunkelgraues, krystallinisches Product. Dieses Salz war viel reiner als das nach Verfahren I erhaltene. Nach paarmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man es ganz rein, während das salzsaure Salz nach Verfahren I nicht direct umkrystallisirt werden kann.

Man muss dasselbe zuerst von den dunkeln, oeligen Bestandtheilen befreien, was entweder durch nochmaliges Destilliren desselben mit Kalilauge und Eindampfen des Destillates mit Salzsäure, oder aber durch Extrahiren des Rohsalzes mit absolutem Alkohol im Soxlet'schen Apparat geschehen kann.

Aus beiden Produkten — sowohl aus dem nach Verfahren I, wie aus dem nach Verfahren II gewonnenen — bekommt man nach paarmaligem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol je nach der Concentration der der Lösungen — voluminöse, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, oder — farblose, flache bis 3 cm. lange Nadeln.

Die Chlorbestimmung der Exiccatortrockenen Substanz gab ein, für das salzsaure Diaethylaethylendiamin stimmendes Resultat.

0,2010 gr. der Verbindung gaben:
0,3038 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,07515 gr. Chlor

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden
Chlor 37,56	37,39 pCt.

Das salzsaure Diaethylaethylendiamin ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich; die wässerige Lösung des Salzes muss man fast austrocknen lassen, bevor Krystallisation eintritt. In warmem, gewöhnlichem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in kaltem schwer, in absolutem unlöslich; in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.

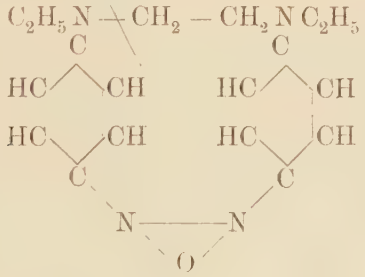
Die Ausbeute an salzsaurem Diamin hängt von der Reinheit des für die Darstellung der Dinitrosoverbindung angewandten Diphenyldiaethylaethylendiamin ab. So habe ich nach Verfahren II bei Anwendung von einmal umkrystallisirtem Diphenyldiaethylaethylendiamin 73 bis 78 pCt., bei Anwendung von zweimal umgelösten Präparat 85 bis 93 pCt. und endlich mit dreimal umkrystallisirter Base 96 pCt. der theoretischen Menge des salzsauren Diaethylaethylendiamins erhalten. Aus einmal umkrystallisirter Diphenylbase habe ich nach Vorschrift I dagegen nur 40 bis 42 pCt. der Theorie an Salz gewonnen.

Bei der Beschreibung des obigen Versuches II habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen des Di-p-nitrosodiphenyldiaethylaethylendiamins mit wässrig alkoholischem Kali sich zunächst braune Flocken ausscheiden, die bei fortgesetztem Erhitzen wieder in Lösung gehen.

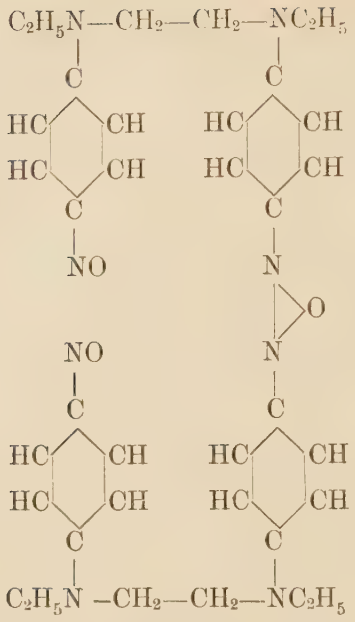
Bei einem späteren Versuche habe ich diese flockige Masse abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, konnte aber daraus nicht umkrystallisirt werden; in Ligroin, Alkohol und Wasser ist er unlöslich. Die Benzol- oder Chloroformlösung wurde desshalb mehrmals mit Ligroin oder Alkohol gefällt.

Das so erhaltene mikrokrystallinische, hellbraune Pulver hinterlässt beim Verbrennen eine geringe Menge Asche; dieselbe muss einer Verunreinigung durch einen fremden Körper entsprechen. Aschenfrei konnte ich die Verbindung nicht erhalten.

Es wäre denkbar, dass das Dinitrosoderivat durch das alkoholische Kali zum Theil reducirt werden kann, und dass der obige Körper eine Azoxyverbindung ist. Die Analysenergebnisse stimmen auch annähernd auf eine der folgenden Verbindungen:



oder



Analysen:

0,1587 gr. Substanz hinterlässt 0,0013 gr. Asche oder 0,81pCt.

Die Elementaranalyse lieferte für

I. 0,1509 gr. Substanz

0,3773 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,10290 gr. Kohlenstoff,
0,0993 „ Wasser „ 0,01103 „ Wasserstoff.

II. 0,1473 gr. Substanz

0,3670 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,10009 gr. Kohlenstoff,
0,0969 „ Wasser „ 0,01076 „ Wasserstoff.

III. 0,1261 gr. Substanz gab 19,8 ccm. feuchten Stickstoff bei 20° C. und einem Barometerstand von 715 mm.

	Berechnet für		Gefunden (wenn aschenfrei)			
	$C_{18}H_{22}N_4O$	$C_{36}H_{44}N_8O_3$	I.	II.	III.	
C	69.68	67.92	68.73	68.50	—	pCt.
H	7.10	6.92	7.37	7.37	—	„
N	18.06	17.61	—	—	17.00	„

Aus dem salzsauren Diaethylaethylendiamin wird die Base am besten durch Erhitzen mit Calciumoxyd gewonnen.

Diaethylaethylendiamin.

$C_2H_5 . N . H . CH_2 . CH_2 . NH . C_2H_5$

Ein inniges Gemisch von 19.5 gr. salzsaurem Salz mit 35 gr. pulverigem Calciumoxyd (aus Marmor) wurde vorsichtig über freier Flamme erhitzt. Es destillirte dabei zunächst eine farblose Flüssigkeit, die gleich in dünnen Blättchen erstarrte, die späteren Partien waren gelb gefärbt und erstarrten nur langsam.

Beim Fractioniren konnte das Oel in zwei Theile zerlegt werden: der erste Theil ging zwischen 103 bis 110° über und erstarrte sofort, dann stieg das Thermometer rasch in die Höhe und eine zweite Partie destillirte bei 147—148° (Baromet. 721 mm.) Die bei 147—148° siedende Fraction bleibt in gut verschlossenem Gefässe als schwach gelb gefärbtes Oel flüssig.

Die Resultate der Elementaranalyse haben ergeben, dass die niedrig siedende Fraction das gesuchte Diamin mit etwas mehr als zwei Moleculen Wasser ist, und in dem höher siedenden Theil das Diamin mit einem halben Molecül Wasser vorliegt.

Wasserfrei konnte ich die Base nicht erhalten. Da in letzter Zeit von E. Fischer für die Entwässerung der Aminen und Hydrazinen der Fettreihe besonders geglühtes Baryumoxyd empfohlen wurde, so habe auch ich verschiedene Male versucht, die Entwässerung des Diamins mit Baryumoxyd zu bewerkstelligen. Ich bekam aber stets das bei 147—148° siedende, ein halb Molecul Wasser enthaltende Diaethylaethylendiamin.

Es ist wahrscheinlich, dass man beim Destilliren des Hydrates über Natrium wasserfreie Base hätte bekommen können. Die Destillation wasserhaltiger Amine über Natrium ist aber gewöhnlich mit grossen Verlusten verbunden, aus welchem Grunde ich davon abstrahirte.

Elementaranalyse der Fraction 103—110°.

0,1142 gr. Substanz gaben

0,1901 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,05184 gr. Kohlenstoff,
0,1365 „ Wasser „ 0,01516 „ Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 . 2H_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	47.37	45.40 pCt.
Wasserstoff	13.16	13.28 „

Elementaranalyse der Fraction 147—148°.

0,1898 gr. Substanz gaben

0,4034 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,11001 gr. Kohlenstoff,
0,2369 „ Wasser „ 0,02632 „ Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 . {}^1/_2H_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	57.60	57.96 pCt.
Wasserstoff	13.60	13.87 „

Das ein halb Molecul Wasser enthaltende flüssige Diamin zieht an der Luft begierig Wasser an und erstarrt sehr bald zu einer blättrig krystallinischen Masse. Dieselbe wurde sogleich zwischen Filtrirpapier abgepresst und so analysirt. Schmelzpunkt 41—42°.

Elementaranalyse bei 41—42° Schmelz.

0,1416 gr. Substanz gab

0,2788 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,07603 gr. Kohlenstoff,
0,1695 „ Wasser „ 0,01883 „ Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_{16}N_2 . H_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	53.73	53.69 pCt.
Wasserstoff	13.43	13.30 „

Diese Verbindung ist somit das Hydrat des Diaethylaethylendiamins mit einem Molecul Wasser.

Das Diaethylaethylendiamin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln.

Es wurde noch durch folgende Derivate charakterisirt:

Platindoppelsalz

$(C_2H_5NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5)H_2PtCl_6\,2\,H_2O$

Dasselbe fällt auf Zusatz conc. wässrigen Platinchlorids zur ebenfalls conc. wässrigen Lösung des salzsauren Diaethylaethylendiamins sofort in kleinen orangegefärbten Nädelchen aus. Es krystallisirt aus warmem Wasser nach dem Erkalten in federförmig gruppirten, orangegefärbten flachen Nädelchen aus. Schmelzpunkt unter Zersetzung 215°.

Aus der Platinbestimmung geht hervor, dass das Doppelsalz 2 Molekule Krystallwasser enthält.

I. 0,1752 gr. Substanz gab nach dem Glühen 0,0612 Pt.

II. 0,1036 gr. Substanz hinterliess beim Erhitzen auf 118° 0,0964 gr. Salz und nach dem Glühen 0,0356 gr. Pt.

	Berechnet für für obige Formel	Gefunden I.	II.	
Wasser	6.41	—	6.95	pCt.
Platin	34.62	34.93	34.36	„

Das Platindoppelsalz löst sich in kaltem und sehr leicht in heissem Wasser. Es ist spärlich in kaltem, ausgiebig in heissem Alkohol löslich; dagegen in Aether, Benzol und Chloroform ist es unlöslich.

Quecksilberdoppelsalz

$(C_2H_5.HN.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5.2\,HCl)\,5\,HgCl_2$

Werden concentrirte warme Lösungen des salzsauren Diamins und von Quecksilberchlorid zusammengebracht, so krystallisiren beim Erkalten grosse, flache, concentrisch gruppirte, farblose Nadeln.

Dieses Doppelsalz bildet leicht übersättigte Lösungen, welche als solche lange stehen können, ohne dass eine Abscheidung von Krystallen stattfindet. Hineinwerfen eines Kryställchens, sowie energisches Umschütteln verursacht das Auskrystallisiren, welches stets an der Oberfläche beginnt und sich rasch strahlenförmig ausbreitet.

Das Salz färbt sich bei 190° gelb, beim höheren Erhitzen wird es immer mehr schwarz und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 207°.

Quecksilberbestimmung.

I. 0,1667 gr. des Salzes gab 0,1249 gr. HgS, entsprechend 0,10767 gr. Quecksilber.

II. 0,1443 gr. Substanz gab 0,1080 gr. HgS, entspr. 0,09310 gr. Quecksilber.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	II.	
Hg.	64.76	64.59	64.52	pCt.

Das Quecksilberdoppelsalz ist ziemlich schwer in kaltem, ausgiebig in warmem Wasser löslich, unlöslich in kaltem, spärlich löslich in heissem Alkohol.

Oxalsaures Diaethylaethylendiamin.

$C_2H_5NH.CH_2CH_2NHC_2H_5.2\,C_2H_2O_4$.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Diamins mit einer gesättigten Oxalsäurelösung, so scheidet sich sofort ein krystallinischer voluminöser, weisser Körper aus. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser bekommt man den Körper in feinen perlmutterglänzenden, flachen Nädelchen.

Schmelzpunkt unter Bräunung bei 232—233°.

Die Verbrennung des exiccatortrockenen Präparates gab auf die obige Formel stimmende Zahlen.

0,1350 gr. Substanz lieferten:
0,2000 gr. Kohlendioxyd entspr. 0.05454 gr. Kohlenstoff,
0,0811 „ Wasser „ 0,00901 „ Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden	
C	40.54	40.40	pCt
H	6.75	6.67	„

Die Oxalsäureverbindung ist sehr schwer in kaltem, ausgiebig in heissem Wasser löslich; unlöslich in Alkohol und Aether.

Pikrinsäureverbindung.

$C_2H_5HNCH_2.CH_2.NHC_2H_5.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Auf Zusatz von freiem Diaethylaethylendiamin zur alkoholischen Pikrinsäure scheidet sich sofort ein gelbes Pulver ab. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende, gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 161—162°.

Bei der Verbrennung bekam ich für den Kohlenstoff nicht unter sich übereinstimmende Werthe. Ich führe desshalb nur die Wasserbestimmungen und den Stickstoffgehalt an.

Die Analysen ergaben folgende Resultate.:

I. 0,1524 gr. Substanz gab
0,0563 gr. Wasser entsprechend 0,00625 gr. Wasserstoff.

II. 0,1274 gr. Substanz gab
0,0467 gr. Wasser entsprechend 0,00518 gr. Wasserstoff.

III. 0,1531 gr. Substanz gab
0,0567 gr. Wasser entsprechend 0,00630 gr. Wasserstoff.

IV. 0,1336 gr. Substanz gab 23,5 ccm. Stickstoff bei 713 mm. Barometerstand und 15° C.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_8O_4$	Gefunden I	II	III	IV	
H	3.83	4.10	4.07	4.11	—	pCt.
N	19.51	—	—	—	19.30	„

Das Pikrat ist schwer löslich kaltem, ausgiebiger in heissem Wasser und Alkohol, spärlich löslich in Aether und Benzol.

Dibenzoyldiaethylaethylendiamin.

$$C_6H_5CONCH_2CH_2NCOC_6H_5$$
$$\quad\quad|\quad\quad\quad|$$
$$\quad C_2H_5\quad\quad C_2H_5$$

Ich habe das salzsaure Diaethylaethylendiamin, gelöst in überschüssiger 10 pCt. Kalilauge nach und nach

mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (auf 1 Mol. Amin-2 Mol. Benzoylchlorid) unter Kühlung und Umschütteln versetzt. Das Benzoylchlorid zerfällt dabei zunächst in vereinzelte oelige Kügelchen, die alsbald krystallinisch erstarren und nach längerem Schütteln in ein weisses Pulver sich verwandeln. Dasselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und ein paar Mal aus Alkchol umgelöst. Fast farblose rhombische Tafeln vom Schm.-P. 115—116°.

Analysenergebniss.

I. 0,1277 gr. Substanz gaben

0,3480 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,09490 gr Kohlenstoff,
0,0872 „ Wasser „ 0,00968 „ Wasserstoff.

II. 0,1116 gr. Substanz lieferten bei 722 mm. Barometerstand und 12° C. 8,3 ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	74.08	74.32	—	pCt.
H	7.41	7.58	—	„
N	8.64	—	8.37	„

Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, reichlich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich; in 50 pCt. Alkohol ist sie schwer in der Kälte und leicht beim Erwärmen löslich; unlöslich in kaltem Aether, spärlich löslich in heissem; in Chloroform ist der Körper fast zerfliesslich.

Symetr. Di-p-diazotoluoldiaethylaethylendiamin.

$$CH_3.C_6H_4N=N-N-CH_2-CH_2-N-N=NC_6H_4CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad C_2H_5\qquad\qquad C_2H_5$$

Die Einwirkung des Diazobenzolchlorids, resp. des Diazotoluolchlorids auf primäre und secundäre Monoamine der Fettreihe wurde von verschiedenen Chemikern stu-

dirt. So von A. Baeyer und Jäger[1]), H. Goldschmidt und J. Holm[2]) H. Goldschmidt und V. Badl[3]).

Die Reaktion findet nach dem Schema statt:

$$2R.NH_2 + C_6H_5N = NCl = R.NH - N = NC_6H_5 + R.NH_2.HCl$$

Diaethylaethylendiamin reagirt mit Diazobenzolsalzen, wie vorauszusehen war in gleichem Sinne.

Wird das Diaethylendiamin langsam und unter Kühlung mit Diazobenzolchlorid versetzt, so scheidet sich ein gelbbraunes Oel ab; dasselbe konnte, nachdem es mit Aether isolirt wurde, nicht zum Erstarren gebracht werden. Versetzt man das Diaethylaethylendiamin mit Diazotoluolchlorid, so fällt ein gleich fest werdendes Product aus.

Die oben citirten Forscher haben, wie es auch die oben angeführte Gleichung zeigt, die freien Amine zur Reaction angewandt und dabei auch nur die Hälfte des Amins mit dem Diazosalz in Verbindung gebracht.

Ich habe gefunden, dass man bei Anwesenheit von Soda die Amine als Salze anwenden und vollständig in Reaktion ziehen kann. Dieses Verfahren ist bequemer, da die Salze der Amine der Fettreihe sehr oft leichter zur Verfügung stehen, als die freien Basen und dann hat man auch keine Verluste an Aminen.

Zur wässrigen Lösung von 0,8 gr. des salzsauren Diaethylaethylendiamins (1 Mol.) und 1,06 gr. Natriumcarbonat (2 Mol.) wurde, unter Kühlung mit Eis, eine wässerige Lösung von p-Diazotoluolchlorid (2 Mol.) hinzugefügt; schied sich dabei ein gelbes Oel aus, das in kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Man wäscht diesen Körper am besten mit warmem Wasser oder kaltem Alkohol aus und befreit ihn so von einer röthlichen Färbung. Aus Ligroin krystallisirt er dann in sternförmig gruppirten, gelben Nädelchen. Schmelzpunkt scharf 52° C.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 148.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 1025.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 933.

Die Analyse erwies, dass ich den erwarteten Körper in den Händen hatte.

I. 0,1499 gr. Substanz gaben
0,3722 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,10150 gr. Kohlenstoff,
0,1071 „ Wasser „ 0,01190 „ Wasserstoff.

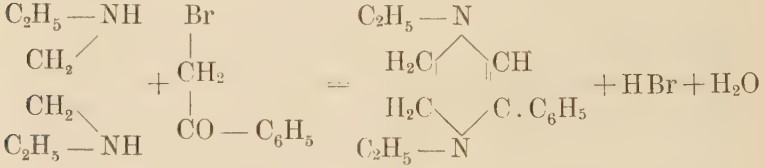
II. 0,1077 gr. Substanz gab 23,7 ccm. Stickstoff bei 729 mm. Barometerstand und 22° C.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_6$		Gefunden I	II	
C	240	68.18	67.71	—	pCt.
H	28	7.95	7.94	—	„
N	84	23.87	—	23.87	„
	352	100.00			

Die Diazoamidoverbindung ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und sehr leicht in heissem Alkohol oder Ligroin löslich; schon in der Kälte sehr leicht löslich in Aether und zerfliesslich in Benzol und Chloroform.

Die Ausbeute entspricht der berechneten.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass das Diaethylaethylendiamin mit Phenacylbromid der folgenden Gleichung entsprechend reagiren wird:



Zu diesem Zwecke wurde 1.2 gr. salzsaures Diaethylaethylendiamin (1 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von 1 gr. Kalihydrat (3 Mol.) versetzt und dazu 1.2 gr. Phenacylbromid (1 Mol.) (in Alkohol gelöst) hinzugefügt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbade 2 Stunden unter Rückfluss gekocht; die Flüssigkeit nahm dabei eine gelbrothe Färbung an. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Waschen mit Wasser und Trennen mit Aether erhielt ich ein braun gefärbtes zähes Oel, das ich nicht zum Erstarren bringen konnte.

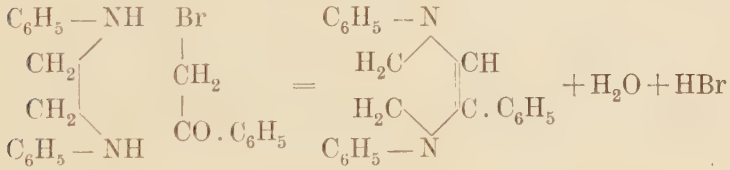
Bei Anwendung des freien Diamins an Stelle des salzsauren Salzes bekam ich das gleiche Resultat.

Es ist möglich, dass dieses zähe Oel das gesuchte Phenyldiaethyltetrahydropyrazin ist; da es aber zu unrein aussah, und ich es auch nicht zu reinigen vermochte, nahm ich von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand.

Bei der Condensation des Diphenylaethylendiamins anstatt des Diaethylaethylendiamins mit Phenacylbromid entsteht dagegen eine gut krystallisirende Verbindung.

Triphenyltetrahydropyrazin.

bildet sich nach der Gleichung:



13 gr. Aethylenanilin (2 Mol.) wurde mit 6 gr. Phenacylbromid in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung schmolz zusammen, färbte sich dunkler und erstarrte nach einer Stunde zu einer hellbraunen, krystallinischen Masse. Am Halse des Kölbchens konnte man Wassertropfen wahrnehmen.

Das Product wurde mit Wasser ausgewaschen und der zurückgebliebene Theil aus Alkohol mehrmals umgelöst. Schwach gelb gefärbter krystallinischer Körper (Nadeln) vom Schm.-P. 128—129°.

Elementaranalyse.

I. 0,1129 gr. Substanz gab

0,3495 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,09531 gr. Kohlenstoff,
0,0689 „ Wasser „ 0,00765 „ Wasserstoff.

II. 0,1431 gr. Substanz gab

0,4437 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,12101 gr. Kohlenstoff,
0,0841 „ Wasser „ 0,00934 „ Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2$	Gefunden I.	II.	
C	84.61	84.43	84.56	pCt.
H	6.41	6.78	6.53	„

Das Pyrazinderivat ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol; leicht löslich in Aether und Benzol.

Von conc. Salzsäure wird der Körper reichlich schon in der Kälte aufgenommen, durch Wasser aber wieder vollständig ausgefällt.

Einige Monate nach der Untersuchung dieser Pyrazinverbindung wurde in den Ber. d. d. chem. Gesellsch. als Referat eine Mittheilung von L. Garzini über denselben Gegenstand gebracht[1]). Den Schmelzpunkt des Tryphenyltetrahydropyrazins findet er bei 130—131°.

Ich habe desshalb mein Präparat wiederholt, und zwar aus verschiedenen Lösungsmitteln, umkrystallisirt, fand den Schm.-P. aber stets bei 128—129°.

Dinitrosodiaethylaethylendiamin.

$$C_2H_5N(NO)-CH_2-CH_2-N(NO)C_2H_5$$

Ich habe gesättigte Lösungen von gleichen Gewichtstheilen salzsaurem Diaethylaethylendiamin (1 Mol.) und Natriumnitrit (2 Mol. in Ueberschuss) zusammen auf dem Wasserbade zunächst gelinde und nachher bis zum Kochen des Wassers erhitzt. Es bildet sich nach und nach ein an der Oberfläche schwimmendes, gelb gefärbtes Oel.

Dasselbe wurde mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verjagt, und das zurückbleibende Oel im Vaccum fractionirt. Bei 12 mm. Druck siedet die neue Verbindung bei 173° und bei 23 mm.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. XXIV. Ref. 956.

Druck liegt der Siedepunkt bei 183°. Destillationsrückstand ist sehr gering.

Der Körper ist ein gelb gefärbtes Oel, dessen specifisches Gewicht bei 20° C. als 1,10224 gefunden wurde.

Die Analyse des Präparats ergab auf das erwartete Dinitrosodiaethylaethylendiamin stimmende Resultate.

I. 0,1467 gr. Substanz lieferte
0,2238 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,06103 gr. Kohlenstoff
0,1078 „ Wasser „ 0,01197 „ Wasserstoff

II. 0,1133 gr. Substanz gab 33.5 ccm. Stickstoff bei 719 mm. Barometerstand und 19° C.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_4O_2$	Gefunden I.	II.	
C	41.38	41.60	—	pCt.
H	8.05	8.16	—	„
N	32.18	—	32.10	„

Das Dinitrosoderivat ist nur spärlich in kaltem, ausgiebiger in heissem Wasser löslich; mit Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Durch kalte conc. Salzsäure wird der Körper nicht angegriffen; dagegen wird beim Kochen mit conc. Säure, unter vollständiger Lösung des Körpers, salpeterige Säure entwickelt. Beim Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit bleibt ein weisses Salz zurück.

Dies wurde in Wasser gelöst und mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt; der entstandene Körper wurde einige mal aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften stimmten überein mit denjenigen des Dibenzoyldiaethylaethylendiamins.

Die kochende conc. Salzsäure spaltet demnach das Dinitrosodiaethylaethylendiamin in salpetrige Säure und in das Diaethylaethylendiamin.

Die Ausbeute an Nitrosoproduct beträgt bis 79 pCt. der berechneten Menge.

Man konnte annehmen, dass das Dinitrosodiamin bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in ein

Dihydrazinderivat verwandelt werde; indessen konnte ich die Hydrazinverbindung nicht gewinnen, wohl aber ein weiteres Condensationsproduct desselben erhalten.

Bevor ich aber die Resultate der Reduction angebe, will ich noch die Beschreibung einiger Versuche zur Darstellung des Diaethylaethylendiamins aus Aethylendiamin und Jodaethyl anfügen. Besonders desshalb noch, weil ich das bei dieser Reaction entstandene secundäre Diamin mittelst salpetrige Säure von den anderen Aminen isolirte und auch den so erhaltenen — mit der obigen Nitrosoverbindung vollständig identischen — Dinitrosokörper zur Reduction anwandte.

Diaethylaethylendiamin aus Aethylendiamin und Jodaethyl.

Das für diese Versuche nöthige Aethylendiamin wurde nach den Angaben von K. Kraut[1]) dargestellt.

Aus den Angaben von A. W. Hofmann, welcher die Reaction zwischen Aethylendiamin und Jodaethyl studirte, ist nicht zu ersehen, unter welchen Cautelen er seine Versuche ausgeführt hatte.

Die besten Ausbeuten an Diaethylaethylendiamin bekam ich, als ich die Einwirkung des Jodaethyls auf Aethylendiamin ohne Wärmezufuhr vornahm.

Zu 15 gr. des Aethylendiamins (1 Mol.) in einem geräumigem Kolben mit Kühlrohr wurde unter fortwährendem Umschütteln aus einem Hahntrichter tropfenweise 60 gr. (2 Mol.) Jodaethyl hinzugegossen. Der Kolbeninhalt erwärmte sich stark und erstrarrte zu einer gelblich gefärbten, mit Oel durchdränkten krystallinischen Masse.

Das Reactionsproduct wurde zunächst mit der Saugpumpe und nachher durch Aufstreichen auf Thonteller von den oeligen Bestandtheilen befreit. Erhalten wurde etwa 25 gr. trockenen, gelben, jodwasserstoffsauren Salzes d. h. etwa 33 pCt. der berechneten Menge.

[1]) Ann. d. Chemie. **212**. 254.

Wird das Diamin mit Alkohol verdünnt und mit Jodaethyl zunächst in der Kälte stehen gelassen und nacher auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, so erstarrt der Kolbeninhalt nach zwei Stunden. Die Ausbeute an so gewonnenem, jodwasserstoffsaurem Salz ist geringer, als bei dem Versuche ohne Alkohol.

Wird endlich Aethylendiamin mit Jodaethyl auf 100 bis 110° erhitzt, so ist die Ausbeute an festem Salz eine noch viel geringere.

Das jodwasserstoffsaure Salz — nach dem einen oder anderen Verfahren erhalten — wurde mit Kalilauge behandelt und die in Freiheit gesetzte Base mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat gab nach dem Eindampfen mit Salzsäure aus 20 gr. Jodwasserstoffsalz 10 gr. salzsaures Salz.

Das letztere konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht vollständig gereinigt werden.

Um das secundäre Diamin von den anderen Aminen zu befreien, wurde das salzsaure Salz mit Natriumnitritlösung in der Wärme behandelt. Es ist dabei eine Stickstoffentwicklung wahrnehmbar, sonst ist der Reactionsverlauf derselbe wie bei der Darstellung des Dinitrosoproductes aus Diaethylaethylendiamin.

Das hier erhaltene Oel wurde unter vermindertem Druck fractionirt, wobei es ebenfalls bei 183° und 23 mm. Druck überging. Durch kochende Salzsäure wird es in Stickstoffoxyde und Diaethylaethylendiamin gespalten, welch letzteres durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung charakterisirt wurde.

Reduction des Dinitrosodiaethylaethylendiamins.

Bei diesen Versuchen habe ich mich an die Angaben gehalten, welche E. Fischer[1]) zur Ueberführung des

[1]) Ann. d. Chemie **199**. 308.

Nitrosodiaethylamins in das correspondirende Hydrazin angegeben hat.

7,29 Dinitrosodiaethyleathylendiamin wurden in 86 gr. Wasser gelöst, mit 43 gr. Zinkstaub vermischt und allmählig 43 gr. 50-prozentiger Essigsäure zugesetzt. Durch Kühlung wurde die Temperatur zwischen 20 und 30° gehalten; über 30° erfolgte eine stürmische Wasserstoffentwicklung.

Nach etwa 2½ Stunden wurde noch ½ Stunde bis auf 50° unter fortwährendem Umschütteln erwärmt und als keine Reaction mehr zu bemerken war, erkalten lassen.

Die von dem Zinkstaub abfiltrirte klare, fast farblose Flüssigkeit wurde mit viel Aetznatron versetzt und aus einer Kupferretorte über freier Flamme destillirt. Zuerst ging Ammoniakgas, dann ein wässeriges Destillat mit gelblich gefärbten Oeltropfen über. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch, besass einen Amingeruch und reducirte bei schwachem Erwärmen Fehling'sche Lösung. Nur die zuletzt überdestillirenden Theile besassen keine reducirende Eigenschaften.

Nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Abdampfen erhielt ich eine röthlich gefärbte, mit Oel durchtränkte krystallinische Masse von schwachem Mäusegeruch. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol konnte ich aus diesem Product zwei Körper isoliren. Nämlich 1) Diaethylaethylendiamin, welches durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung leicht als solches erkannt wurde. und 2) Chloramonium — durch die Chlorbestimmung definirt.

Beim Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge bekam ich ein braun gefärbtes, oeliges Product, das leider nicht weiter untersucht wurde. Ein zweiter Reducktions-Versuch ergab, dass in diesem oeligen Product eine interessante Verbindung enthalten war.

II. Versuch. Die Reduction selbst wurde genau so wie beim ersten Versuch ausgeführt.

Mengenverhältnisse: 23,2 gr. Dinitrosokörper + 272 gr. Wasser + 136 gr. Zinkstaub in einem Kolben mit 136 gr. Essigsäure (50 pCt.) behandelt.

Das Zinkstaubfiltrat wurde mit 150 gr. Aetzkali versetzt, dann aber nicht aus einer Kupferretorte über freier Flamme destillirt, sondern die freigemachten Basen mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat besass eine alkalische Reaction und reducirte FEHLING'sche Lösung. Beim Eindampfen mit Salzsäure gab es ein gelb gefärbtes krystallinisches Salz, von schwachem Mäusegeruch.

Durch öfteres Umlösen aus Alkohol konnte ich einen krystallinischen weissen Körper isoliren, der, wie es eine Chlorbestimmung ergab, salzsaures Diaethylaethylendiamin war.

0,1026 gr. Substanz gab

0,1552 gr. Chlorsilber entsprech. 0,03839 gr. Chlor.

Berechnet für $C_6H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden
Cl 37,56	37,42 pCt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge bekam ich durch Eindampfen ein dunkelbraunes, zähes Oel; dasselbe wurde in Wasser gelöst mit Kalihydrat alkalisch gemacht und das aufschwimmende Oel mit Aether isolirt.

Beim Fractioniren dieses Oeles steigt das Thermometer allmählich von gegen 100° an bis 188°, bei welcher Temperatur ein grösserer Theil destillirt; ein kleinerer Theil geht noch von 190 bis 210° über. Die niedrig siedende Partie wird das Diaethylaethylendiamin enthalten; in der höher siedenden konnte man eine neue Verbindung vermuthen. Nach paarmaligem Fractioniren erhielt ich aus dem von 188 bis 210° siedenden Destillat — ein bei 188—190° kochendes, gelbes Oel.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

I. 0,0975 gr. Substanz gab

0,1030 gr. Wasser entsprechend 0,01144 gr. Wasserstoff.

(Absorbtionsrohr für CO_2 zerbrochen).

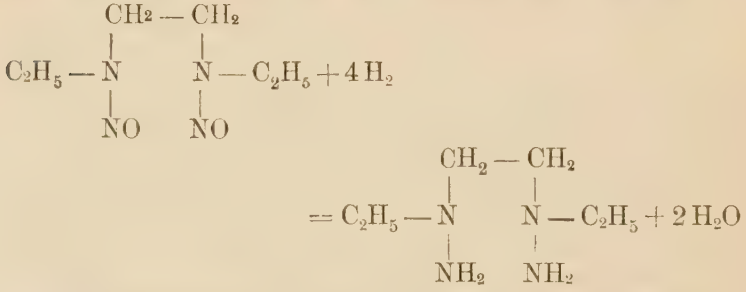
II. 0,0935 gr. Substanz gab
0,1903 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,05190 gr. Kohlenstoff,
0,0983 „ Wasser „ 0,01092 „ Wasserstoff.

III. 0,1141 gr. Substanz gab 34 ccm. Stickstoff bei 726 mm. Barometerstand und 19° C.

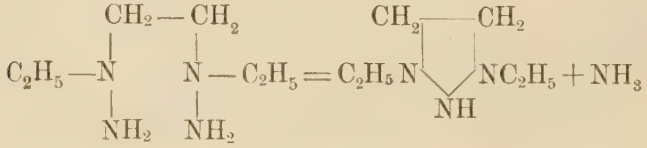
	Berechnet für $C_6H_{15}N_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	55.81	—	55.51	—	pCt.
H	11.63	11.73	11.68	—	„
N	32.56	—	—	32.68	„
	100.00				

Eine Verbindung $C_6H_{15}N_3$, auf welche die bei den Analysen erhaltenen Werthe gut stimmen, kann sich aus dem Dinitrosodiaethylaethylendiamin, wie folgt, bilden.

Das Nitrosoproduct wird jedenfalls zunächst zu einem Dihydrazinderivat bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, gemäss der Gleichung

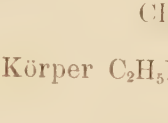


Diese Hydrazinverbindung kann aber beim Erhitzen Ammoniak abspalten und so die folgende ringförmige Verbindung liefern:



Das so gedachte Condensationsproduct besitzt die empirische Formel $C_6H_{15}N_3$, auf welche Formel die Analysen stimmen.

Das bei 188—190° siedende Oel ist demnach eine im Einklang mit H. v. PECHMANN[1]) zu benennende Osotriazolverbindung.



Der Körper C_2H_5N NC_2H_5 wäre als

Diaethyltetrahydroosotriazol

zu bezeichnen.

Das Osotriazol zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wie das aus einer Elementaranalyse eines Präparates, das an der Luft gestanden hatte, zu schliessen ist.

Analyse:

0,1287 gr. Substanz gab:
0,2543 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,06935 gr. Kohlenstoff,
0,1404 „ Wasser „ 0,01560 „ Wasserstoff.

Berechnet für $C_6H_{15}N_3 + {}^1/_4H_2O$		Gefunden	
C	53.93	53.89	pCt.
H	11.61	12.12	„

Eine nach DR. C. SCHALL's Methode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung gab etwas zu niedrige Werthe, was wohl der Hygroskopicität der Substanz zugeschrieben werden darf.

(Moleculargewicht gefunden gleich 97.2, berechnet 129).

In conc. Salzsäure löst sich das Diaethyltetrahydroosotriazol mit röthlicher Farbe unter Erwärmung; nach dem Abdampfen einer solchen Lösung erhält man ein oeliges Product. Aus einer aetherischen Lösung der Base fällt Chlorwasserstoff ein weisses krystallinisches Pulver, das sich an der Luft dunkel färbt.

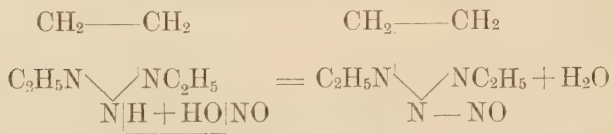
Es stand mir leider nicht viel von dieser Substanz zu Gebote, ich habe mich auf die Darstellung nur eines Derivates beschränken müssen.

[1]) Ann. d. Chemie **262**—268.

Wie aus der aufgestellten Constitutionsformel für das bei 188—190° siedende Oel zu ersehen ist, muss dieser Körper ein secundäres Stickstoffatom enthalten. Um dies zu beweisen, habe ich ein Nitrosoderivat dargestellt.

Nitrosodiaethyltetrahydroosotriazol.

Diese Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Zu der salzsauren Lösung des Diaethyltetrahydroosotriazols wurde Natriumnitrit zugesetzt und nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch kurze Zeit erwärmt. Nach dem Neutralisiren mit Soda konnte mit Aether ein dunkles Oel isolirt werden, das bei 12 mm. Druck bei etwa 145° als gelblich gefärbtes Oel destillirte.

Es ist schwierig kleine Mengen Substanz im Vacuum zu destilliren. Das von mir erhaltene Oel wird nicht absolut rein gewesen sein, auch kann ich für den Siedepunkt 145° nicht garantiren.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

I. 0,1356 gr. Substanz gab:
0,2241 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,06111 gr. Kohlenstoff.
0,1000 „ Wasser „ 0,01111 „ Wasserstoff.

II. 0,1545 gr. Substanz gab:
0,2547 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,06946 gr. Kohlenstoff,
0,1182 „ Wasser „ 0,01313 „ Wasserstoff.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_4O$	Gefunden I.	II.
C	45.57	45.07	44.96 pCt.
H	8.86	8.19	8.50 „

Das Nitrosoderivat färbte sich beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure blau, beim Verdünnen mit

Wasser roth und nach dem Uebersättigen mit Kalilauge blau. Es gibt also die LIEBERMANN'sche Nitrosoaminreaction.

Ich wende mich nun zur Beschreibung einiger Derivate des Dimethyaethylendiamins.

Diphenyldimethylaethylendiamin

$$C_6H_5N(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)C_6H_5$$

Bei der Darstellung dieser Base verfuhr ich analog, wie bei der besprochenen homologen Diaethylverbindung.

Es wurden 30 gr. (2 Mol.) reines Monomethylanilin mit 27 gr. (1 Mol.) Aethylenbromid in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade bis zum Sieden der Mischung erhitzt und dazu langsam 16 gr. Kaliumhydroxyd in 8 gr. Wasser durch einen Scheidetrichter zugetropft.

Das dunkelbraune, oelige Reactionsproduct wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf von unveränderten Ausgangsmaterialen befreit. Das zurückgebliebene dunkelbraune Oel erstarrte beim Erkalten. Nach dem Trocknen auf Tonplatten gab es nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol ein reines Product.

Die Verbindung krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in weissen, feinen, sternförmig gruppirten Nädelchen. Schmelzpunkt constant 49° C.

Die Elementaranalyse gab:

0,1518 gr. Substanz

0,4449 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,12133 gr. Kohlenstoff,
0,1161 „ Wasser „ 0,01290 „ Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.93 pCt.
H	8.33	8.50 „

Das Diphenyldimethylaethylendiamin ist unlöslich in Wasser, ausgiebig löslich in kaltem, gewöhnlichem Alkohol, Aether und Eisessig, beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit in den erwähnten Solventien noch stark zu; in Benzol ist der Körper fast zerfliesslich.

Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

Aus technischen Monomethylanilin (gegen 60 pCt. Methylanilin enthaltend) konnte ich keine krystallinische Verbindung gewinnen.

Salzsaures Dimethylaethylendiamin

$$CH_3 . HN — CH_2 — CH_2 — NH . CH_3 . 2\,HCl.$$

Darstellungsverfahren denjenigen für die Aethylverbindung analog.

In einer Lösung von 24 gr. reinem Diphenyldimethylaethylendiamin in 23 ccm. conc. Salzsäure (32 pCt.) und 70 ccm. Wasser wurde unter Kühlung 13,8 gr. Natriumnitritlösung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich grün und schied grüne Flocken aus.

Ohne die gebildete Nitrosoverbindung zu isoliren, wurde die Flüssigkeit mit 150 ccm. Alkohol und 20 gr. Kali in 150 gr. Wasser versetzt und vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die resultirende dunkelbraune Lösung behandelte ich dann mit Wasserdampf, wobei eine stark alkalisch reagirende, aminartig riechende Flüssigkeit überdestillirte.

Dieselbe färbte sich nach dem Neutralisiren mit Salzsäure beim Stehen an der Luft grün und gab nach dem Eindampfen eine dunkelbraune, stark verschmierte, krystallinische Masse.

Um diese Masse zu reinigen, musste sie durch Aufschmieren auf Thonteller, von den oeligen Bestandtheilen befreit werden, was allerdings grosse Verluste mit sich brachte. Der auf den Thontellern zurückgebliebene

violett gefärbte Körper wurde in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht und die nach dem Abdampfen erhaltene weisse Masse aus gew. Alkohol einige Male umgelöst. Man bekommt so, lange, seidenglänzende, flache Nadeln.

Die Chlorbestimmung stimmte für die oben angegebene Formel.

0,2023 gr. des Salzes gab:

0,3597 gr. Chlorsilber entsprechend 0,08897 gr. Chlor.

Berechnet	Gefunden
Chlor 44,10	43.98 pCt.

Das salzsaure Dimethylaethylendiamin ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die correspondirende Aethylverbindung; in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.

Die Ausbeute an reinem salzsauremDimethylaethylendiamin beträgt nur etwa 15 pCt. der Theorie.

Dieses Diamin wurde noch durch das Platindoppelsalz und die Dibenzoylverbindung characterisirt.

Platindoppelsalz

$$(CH_3NH - CH_2 - CH_2 - NHCH_3) . H_2PtCl_6$$

Eine wässrige Lösung des salzsauren Diamins und Platinchlorid scheidet auf Zusatz von Alkohol feine, gelbe Nädelchen aus.

Diese Verbindung krystallisirt aus warmem Wasser in orangegefärbten, glänzenden, langen Nadeln, die ihren Glanz beim Verweilen an der Luft verlieren.

Schmelzpunkt 202—203° unter Zersetzung.

Platinbestimmung.

I. Des mit Alkohol gefällten Salzes:

0,0975 gr. Substanz gab 0,0381 gr. Platin.

II. Des aus Wasser umkrystallisirten Präparates nach dem Stehen an der Luft:

0,1179 gr. Substanz gab nach dem Glühen 0,0460 gr. Platin.

	Berechnet für $C_4H_{14}N_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	
Pt	39.08	39.07	39.01	pCt.

In kaltem Wasser ist das Doppelsalz schwer löslich, sehr leicht in warmem, in heissem Alkohol ausgiebig, in kaltem sehr schwer löslich. In Aether und Benzol unlöslich.

Dibenzoyldimethylaethylendiamin

$$C_6H_5CO-N(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-COC_6H_5$$

Behufs Erlangung des obigen Derivats wurde das salzsaure Salz in 10 pCt. Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (2 Mol. auf 1 Mol. Salz) unter Kaltwasserkühlung geschüttelt. Das weisse, pulverige Product wurde abfiltrirt, gewaschen und zwei mal aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Rhomben vom Schmelzpunkt 177—178° C.

Die Analysen lieferten stimmende Resultate.

I. 0,1445 gr. Substanz gab:
0,3861 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,10530 gr. Kohlenstoff,
0,0901 „ Wasser „ 0,01001 „ Wasserstoff.

II. 0,1484 gr. Substanz gab 13 ccm. Stickstoff bei 723 mm. Barometerstand und 21° C.

	Berechnet $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	72.97	72.87	—	pCt.
H	6.76	6.92	—	„
N	9.46	—	9.47	„

Die Dibenzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem und sehr leicht in warmem Alkohol und Chloroform; sehr schwer löslich in Ligroin, spärlich in Aether und ausgiebiger in Benzol.

Zum Schluss will ich erwähnen, dass ich verschiedene Versuche anstellte, um aus Aethylendiamin und Jodmethyl das Dimethylaethylendiamin zu gewinnen, dabei aber keine nennenswerthe Resultate erzielt habe.

Zusammenfassung.

Aug. Bischler hat vor Kurzem gefunden, dass beim Erwärmen des Dinitrosodiphenyldiaethylendiamins mit Alkalien — Diaethylendiamin abgespalten wird. Auf Grund dieses Befundes war man berechtigt anzunehmen, dass man aus den Nitrosoderivaten der Diphenyldialkylaethylendiamine durch Alkalien alkylirte Aethylendiamine bekommen wird.

Die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden für secundäre Diamine gaben Gemische von verschiedenen Verbindungen; dagegen konnte man nach der soeben angedeuteten Methode nur einheitliche Körper erwarten.

Die vermuthete Reaction verlief auch im gewünschten Sinne. So bekam ich aus den Nitrosoverbindungen des Diphenyldiaethyl — und des Diphenyldimethylaethylendiamins beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali — das Diaethyl — und Dimethylaethylendiamin.

Diphenyldiaethylaethylendiamin

$$C_6H_5 - N - CH_2 \quad CH_2 - N - C_6H_5$$
$$\qquad\quad | \qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad C_2H_5 \qquad\quad C_2H_5$$

Dargestellt aus Aethylenbromid, technischem Monoaethylanilin und der berechneten Menge Kalihydrat Schm.-P. 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Mineralsäuren. (pag. 10).

Di-p-nitrosodiphenyldiaethylaethylendiamin

$$NOC_6H_4 - N(C_2H_5) - CH_2 - CH_2 - N(C_2H_5) - C_6H_4NO$$

Aus der salzsauren Lösung des Diphenyldiaethylaethylendiamins wird nach dem Hinzufügen von Natriumnitrit — durch Soda ein grünes Pulver gefällt, das aus Benzol in grün gefärbten Blättchen krystallisirt. Schm.-P. 166°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Benzol. (pag. 13).

Salzsaures Diaethylaethylendiamin

$$C_2H_5NH.CH_2CH_2.NHC_2H_5.2HCl.$$

Beim Kochen des Dinitrosoproductes mit Kalihydrat in etwa 50-prozentigem Alkohol — scheiden sich in der Flüssigkeit braune Flocken aus (deren Zusammensetzung nicht genau ermittelt werden konnte), die nach längerem Erwärmen wieder verschwinden. Nach dem Destilliren mit Wasserdampf und dem Ansäuren des stark alkalisch reagirenden Destillates mit Salzsäure, erhält man nach dem Eindampfen einen dunkelgrauen, krystallinischen Körper; aus Alkohol krystallisirt er in farblosen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Ausbeute war eine sehr gute. (pag. 14.)

Diaethylaethylendiamin

$$C_2H_5.NH.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5.$$

Beim Erhitzen des salzsauren Diaethylaethylendiamins mit Calciumoxyd oder Bariumoxyd konnte die Base nicht wasserfrei erhalten werden; dagegen konnte ich verschiedene Hydrate gewinnen. Das Hydrat des Diaethylaethylendiamins mit einem halben Molecul Wasser siedet bei 147 — 148° und ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; das Hydrat mit 1 Mol. Wasser schmilzt bei 41—42°, und bei 103—110° siedet ein Hydrat mit etwas mehr, wie zwei Molecule Wasser.

Das Diamin ist leicht löslich in Wasser, Alkokol und anderen Lösungsmitteln. (pag. 19).

Ich habe es durch folgende Derivate characterisirt:

Platindoppelsalz $C_6H_{16}N_2 . H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orange gefärbte Nädelchen. Zersetzungspunkt 215°. (pag. 21).

Quecksilberdoppelsalz. $C_6H_{16}N_2 . 2HCl . 5HgCl_2$. Concentrisch gruppirte farblose Nadeln. Zersetzungspunkt 207°. (pag 21.)

Oxalat $C_6H_{16}N_2 . 2C_2H_2O_4$. Flache Nadeln; Schmelzpunkt 232—233°. (pag. 22.)

Pikrat $C_6H_{16}N_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln. Schm.-P. 161—162°. (pag. 23.)

Dibenzoyldiaethylaethylendiamin

$$C_2H_5 - N(COC_6H_5) - CH_2 - CH_2 - N(COC_6H_5) - C_2H_5$$

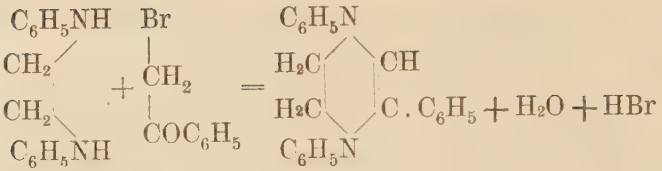
Dargestellt nach der SCHOTTEN'schen Methode aus dem Diamin und Benzoylchlorid. Rhombische Tafeln. Schm.-P. 115—116°. (pag. 23).

Sym. Di-p-diazotoluoldiaethylaethylendiamin

$$CH_3 . C_6H_4 - N = N - N(C_2H_5) - CH_2 - CH_2 - N(C_2H_5) - N = N C_6H_4 . CH_3$$

Erhalten aus dem salzsauren Diamin, Soda und Diazotoluolchlorid. Krystallisirt aus Ligroin in sternförmig gruppirten, gelben Nädelchen. Schm.-P. 52°. (pag. 24).

Aus dem Diaethylaethylendiamin und Phenacylbromid bekam ich ein zähes, braun gefärbtes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dagegen erhält man aus Diphenylaethylendiamin und Phenacylbromid eine gut krystallisirende Verbindung, die nach der Gleichung

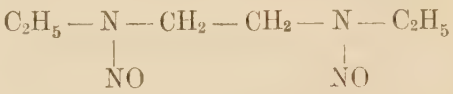


entsteht und als

Tryphenyltetrahydropyrazin

bezeichnet werden kann. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schm.-P. 128—129°. (pag. 27).

Dinitrosodiaethylaethylendiamin



Entsteht beim Erwärmen der wässrigen Lösung des salzsauren Diaethylaethylendiamins mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade. Gelb gefärbtes Oel, das unter 12 mm Druck bei 173° siedet.

Beim Kochen dieses Nitrosoproductes mit Salzsäure wird salpetrige Säure abgespalten und das Diaethylaethylendiamin regenerirt (durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung bewiesen). (pag. 28.)

Ich habe ferner noch Versuche angestellt, um das Diaethylaethylendiamin aus *Aethylendiamin* und *Jodaethyl* zu gewinnen; das secundäre Diamin wurde als Dinitrosoverbindung isolirt.

Das Aethylendiamin wurde mit Jodaethyl vermischt, das ausgeschiedene feste Jodwasserstoffsalz mit Kalilauge destillirt, das Destillat mit Salzsäure eingedampft und dann mit Natriumnitritlösung, wie oben behandelt. Das resultirende Dinitrosoderivat zeigte die Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung.

Die Ausbeute war eine verhältnissmässig geringe. (pag. 30).

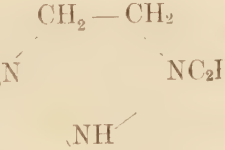
Redultion des Dinitrosodiaethylaethylendiamins.

Bei der Reduction der Dinitrosoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure konnte das erwartete Hydrazinderivat nicht gefasst werden.

Das Reductionsgemisch wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf die flüchtigen Basen übergetrieben. Aus dem Destillat konnte Chlorammonium, Diaethylaethylendiamin und ein Körper isolirt werden, der als Condensationsproduct des erwarteten Hydrazin zu betrachten ist. (pag. 31).

Die Analysen stimmen für den Körper $C_6H_{15}N_3$, der als

Diaethyltetrahydroosotriazol



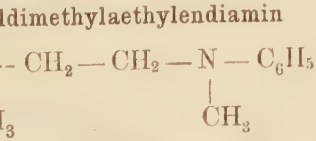
zu benennen ist. Gelbes Oel vom Kochpunkt 188—190° (pag. 35.)

Nitrosodiaethyltetrahydroosotriazol $C_6H_{14}N_4O$.

Diese Verbindung entsteht aus dem bei 188—190° siedendem Oel in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit. Ein im Vacuum unzersetzt siedendes Oel, das die LIEBERMANN'sche Nitrosoaminreaction gibt. (pag. 36).

Das salzsaure Dimethylaethylendiamin wurde analog dem salzsauren Diaethylaethylendiamin gewonnen.

Diphenyldimethylaethylendiamin



Dargestellt aus reinem Monomethylanilin, Aethylenbromid und Kaliumhydroxyd. Sternförmig gruppirte Nädelchen. Schmelzpunkt 49°. (pag. 37).

Salzsaures Dimethylaethylendiamin

$CH_3 . NH . CH_2 . CH_2 . NH . CH_3 . 2\,HCl.$

Die salzsaure Lösung des Diphenyldimethylaethylendiamins wurde mit Natriumnitrit behandelt und die resultirende grün gefärbte Lösung mit Kalilauge destillirt. Das Destillat gab nach dem Eindampfen mit Salzsäure eine dunkelbraune Masse, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt wurde. Seidenglänzende, flache Nadeln. Die Ausbeute war eine viel geringere, als bei der analogen Diaethylverbindung. (pag. 38).

Platindoppelsalz $C_4H_{12}N_2 . H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 202—203°. (pag 39).

Dibenzoyldimethylaethylendiamin

$$CH_3 - N(COC_6H_5) - CH_2 - CH_2 - N(COC_6H_5) - CH_3$$

Aus der Lösung des salzsauren Salzes in 10 pCt. Natronlauge beim Schütteln mit Benzoylchlorid gewonnen. Farblose Rhomben. Schm.-P. 177—178°. (pag. 40.)

Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese.

Wie es scheint, kommt in den Pflanzenalkaloiden, ausser dem Pyridin — und Chinolinkern, besonders häufig auch der Isochinolinkern vor. Während dem aber eine grosse Anzahl von Pyridin- und Chinolinderivaten synthelisch dargestellt worden sind, kennt man bis jetzt nur wenige synthelisch erhaltene Isochinolinabkömmlinge.

Das Isochinolin selbst wurde zwar nach verschiedenen Methoden synthetisch gewonnen. So erhielt es GABRIEL[1]) aus Homophtalimid durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Reduktion des gebildeten Dichlorisochinolins mit Jodwasserstoffsäure oder auch durch Erhitzen des Homophtalimids mit Zinkstaub[2]).

RÜGHEIMER[3]) bekam Isochinolin beim Erhitzen der Hippursäure mit Phosphorpentachlorid und Reduction des entstandenen Chlorids mit Jodwasserstoffsäure.

A. PICTET und S. POPOVICI[4]) theilten die pyrogene Condensation des Benzylidenaethylamins zu Isochinolin mit.

E. BAMBERGER und M. KITSCHELT[5]) beschrieben die Ueberführung der Isocumarincarbonsäure in die Isocarbostyrilsäure und die Ueberführung der Letzteren in das Isochinolin.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 2354.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 2299.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 1172.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 733.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 1338.

Ausserdem bekam S. GABRIEL[1]) und LE BLANC[2]) aus Dimethylhomophtalimid das γ-Methylisochinolin und GABRIEL[3]) aus Isophtalamidin β-Phenylisochinolin.

Weitere Isochinolinsynthesen, besonders solche, nach welchen man auch die Homologen des Isochinolins darstellen könnte, wären desshalb nicht ohne Interesse.

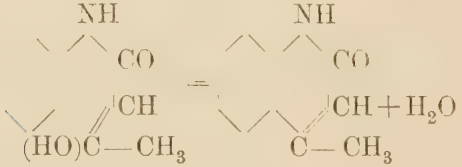
Ich habe nun gefunden, dass die Acidylverbindungen des ω-Phenylaethylamins sich zu Isochinolinderivaten condensiren lassen.

Durch folgende Ueberlegungen kam ich zu dieser Synthese.

Bekanntlich eignen sich besonders gewisse Carbonylverbindungen für die Darstellung ringförmig angeordneter Verbindung, wie das z. B. zu ersehen ist bei den Synthesen für Chinolinderivate von KNORR[4]) aus Acetessiganilid, für Benzofurfuranderivate von A. HANTSCH[5]), für Indenderivate von ROSER[6]) und anderen. Die Carbonylgruppe reagirt dabei stets in tautomerer Form, wie das z. B. an der erwähnten KNORR'schen Chinolinsynthese, die sich nach dem folgenden Schema vollzieht, wahrzunehmen ist:

$C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$ — tautomere Form

$$\text{— } C_6H_5NHCOCHC(OH)CH_3$$



Anderseits wissen wir, dass die Säureamide auch in tautomerer Form in Reaction treten können; so geben, um das einfachste Beispiel zu nehmen, ihre Silbersalze mit Jodalkylen Imidoaether:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 1205.
[2]) „ „ „ „ „ XXI, 2300.
[3]) „ „ „ „ „ XVIII, 3477.
[4]) Ann. d. Chemie **236**. 83.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 1291.
[6]) Ann. d. Chemie **247**. 129.

$C_6H_5CONH_2$ — tautomere Form $C_6H_5C(OH)NH$

$$C_6H_5C(OAg)NH + JC_2H_5 = C_6H_5C(OC_2H_5)NH + AgJ$$

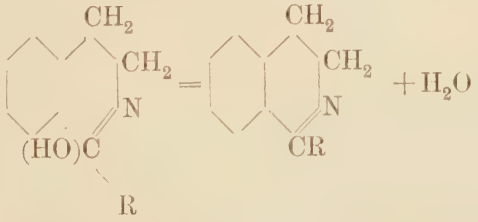
Eine gewisse Analogie zwischen der Säureamidgruppe —NHCO— und der Carbonylgruppe —CHCO— ist, gerade in dem Vermögen in tautomerer Form zu reagiren, nicht zu verkennen. Man konnte desshalb annehmen, dass Benzolderivate mit einer Seitenkette, in welcher das dritte und vierte Glied die Gruppe —NHCO— bildet, ähnlich den Verbindungen, welche die Gruppe —CHCO— enthalten, zur Ringschliessung gebracht werden können.

Solchen Bedingungen entsprechen die Acidylderivate des ω-Phenylaethylamins;

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 NHCOR$ — tautomere Form

$$C_6H_5CH_2 . CH_2N = C(R)OH$$

Diese Verbindungen sollten sich zu Isochinolinabkömmlingen condensiren lassen, nach dem folgenden Schema:



Diese Condensation ist auch wirklich durchführbar.

Die Acetyl- und Benzoylverbindungen des ω-Phenylaethylamins spalten beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers ab und verwandeln sich in Dihydroisochinolinderivate.

Ich habe zwar nur kleine Ausbeuten dieser Condensationsproducten erhalten. Diese Versuche müssen

unter variirten Bedingungen wiederholt werden, was auch in hiesigem Laboratorium geschehen soll.

Ich habe leider nicht genügende Mengen von den Dihydroproducten bekommen, um sie durch Oxydation in das Isochinolin selbst überzuführen. Obwohl ich also keinen directen Beweis für die Constitution dieser Verbindungen erbracht habe, so ist doch kaum zu bezweifeln, dass sie Dihydroisochinolinderivate sind, da die Wasserabspaltung — in plausibler Weise — sich nur nach dem oben entwickelten Schema vollziehen kann.

Das ω-Phenylaethylamin bereitete ich mir nach einem noch nicht beschriebenem Verfahren, nämlich aus dem Phenylacetoxym, durch Reduction desselben mit Natriumamalgam.

Das Phenylacetaldoxim

$$C_6H_5CH_2 — CH = NOH$$

ist bei Beginn dieser Arbeit noch nicht bekannt gewesen, wurde aber inzwischen von HANTSCH und DOLLFUS WALTHER[1]) dargestellt. Ich habe es nach folgender Vorschrift gewonnen.

Ein Molecul des Phenylacetaldehyds in Alkohol wurde mit der wässrigen Lösung von etwas mehr als einem Molecul freiem Hydroxylamin zusammengebracht und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden wurde die wässrig-alkoholische Lösung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Das gebildete Oxim schied sich zum Theil in der Hitze oelig aus und erstarrte beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen, schwach gelb gefärbten Masse.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXV. 1917.

Zur Reinigung wurde der Körper in kalter verdünnter Natronlauge gelöst, von dem ungelöst gebliebenen verharzten Product abfiltrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das Aldoxim gefällt. Die ausgeschiedene, gelblich gefärbte, käsige Masse, gab nach dem Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Trocknen, aus Ligroin umkrystallisirt, centrisch gruppirte feine, weisse Nädelchen.

Nach zweimaligem Umlösen aus Ligroin lag der Schmelzpunkt bei 97—99°, wie ihn auch HANTSCH und DOLLFUS angeben; bei nochmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper glatt und constant bei 99°.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte für 0,1334 gr. Substanz, 12,7 ccm. Stickstoff bei 22° C. und 727.5 mm Barometerstand.

Berechnet für C_8H_9NO		Gefunden
N	10.37	10.30 pCt.

Das Phenylacetoxim ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Ligroin.

ω-Phenylaethylamin

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH_2$$

Ich habe eine alkoholische Lösung von 9.4 gr. Phenylacetoxim unter Kühlung und Umrühren mit 500 gr. $2^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam (etwa die doppelte berechnete Menge) nach und nach versetzt und die Flüssigkeit durch Zugiessen von Eisessig stets sauer gehalten. Wurde dabei die Temperatur der Lösung bei etwa 20° gehalten, so war bei dem Zusatze der ersten Hälfte des Amalgams nur eine geringe, beim Hinzufügen der zweiten Hälfte aber eine stürmische Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen.

Die gelb gefärbte Lösung wurde nach der Reduction von dem Alkohol durch Eindampfen befreit und der

Rückstand mit Wasser versetst. Ungelöst blieb etwas unverändertes Oxim; das Filtrat davon schied auf Zusatz von Kalilauge ein aufschwimmendes, braun gefärbtes Oel ab, das nach dem Trennen mittelst Aether fractionirt wurde. Farbloses Liquidium vom Siedepunkte 197—198° bei 725 mm Druck (nach HOFMANN ist der Siedepunkt auch bei 197—198° und 753,7 mm. Druck).

Erhalten 7.5 gr. vom destillirten Amin, was etwa 89 pCt. der theoretisch möglichen Menge entspricht.

Das ω-Phenylaethylamin wurde in die Acetyl- und Benzoylverbindung übergeführt und diese mit Phosphorpentoxyd zu den Dihydroisochinolinderivaten condensirt.

Phenylaethylacetamid

$C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$

Beim Vermischen des Phenylaethylamins mit Essigsäureanhydrid fand bedeutende Erwärmung statt. Die resultirende gelbe Flüssigkeit gab beim Fractioniren ein bei 305—306° C. (Barom. 725 mm.) siedendes, schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Erkalten in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln erstarrte. Schm.-P. 42—44°.

Umkrystallisiren konnte ich den Körper nicht, da er sich aus den Lösungsmitteln immer oelig abschied.

Eine Verbrennung stimmte für die oben aufgestellte Formel.

0,1235 gr. Substanz gab:

0,3347 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,09128 gr. Kohlenstoff,
0,0888 „ Wasser „ 0,00986 „ Wasserstoff.

Berechnet	Gefunden
C 73.62	73.83 pCt.
H 7.97	7.98 „

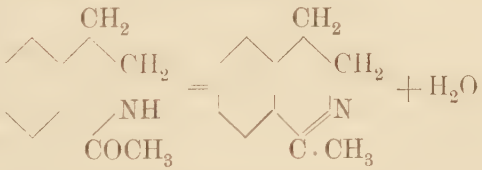
Die Acetylverbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ich habe zunächst versucht das Phenylaethylacetamid mittelst Phophorpentachlorid in das Dihydroisochinolinderivat zu verwandeln. Es bildet sich dabei ein Imidchlorid, welches beim Behandeln mit Wasser das Säureimid regenerirte. Es gelang mir nicht das Imidchlorid beim Erhitzen für sich oder auch beim Erhitzen mit Chlorzink, zu der Isochinolinverbindung zu condensiren.

Dagegen erhielt ich beim Erhitzen des Acetylamidokörpers mit Phosphorpentoxyd oder mit Zinkchlorid das gesuchte

α-Methyldihydroisochinolin.

Diese Verbindung entsteht aus dem Phenylaethylacetamid nach der Gleichung:



Das auf etwa 50° erhitzte Säureamid wurde mit etwa dem gleichen Gewicht Phosphorpentoxyd vermischt, wobei starke Temperaturerhöhung der sich dunkelbraun färbenden Mischung eintrat. Nach dem Erkalten resultirte eine braungrüne, halbfeste Masse mit angenehmem, rosenartigem Geruche. Dieselbe wurde mit verdünnter Natronlauge digerirt und das ausgeschiedene braun gefärbte Oel mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ein braunes Oel von weniger deutlichem Rosengeruch.

Beim Fractioniren des Oels stieg die Temperatur allmählich von 110 — 250°, so dass ich auf diese Weise nichts einheitliches isoliren konnte. Dagegen gelingt die Reinigung durch die Destillation mit Wasserdampf. Aus der überdestillirten, trüben, wässrigen Flüssigkeit konnte mittelst Aether ein gelbes Oel isolirt werden, welches zum grössten Theil bei 237 — 242° siedete.

Die Elementaranalyse gab für den erwarteten Körper ziemlich gut stimmende Resultate.

0,1136 gr. Substanz gab

0,3436 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,09370 gr. Kohlenstoff,
0,0823 „ Wasser „ 0,00914 „ Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C 82.76	82.49 pCt.
H 7.59	8.05 „

Das Oel ist unlöslich in Wasser und wird von den üblichen Lösungsmitteln und von Mineralsäuren leicht aufgenommen.

Diese Verbindung wurde noch durch ein Platindoppelsalz charakterisirt.

Platindoppelsalz

$(C_{10}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe scheidet sich sofort beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid als orangegelb gefärbtes Pulver ab. Das Pulver wurde mit Wasser und warmem Alkohol gewaschen und getrocknet: es ergab bei der Platinbestimmung einen für die obige Formel berechneten Platingehalt.

0,1025 gr. Substanz gab 0,0284 gr. Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 27.79	27.71 pCt.

Das Doppelsalz ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol und auch nur wenig löslich in heissem Alkohol. In heisser, verdünnter Salzsäure ist es spärlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nädelchen.

α-Methyldihydroisochinolin habe ich aus Phenylaethylacetamid auch beim Erhitzen mit Chlorzink gewonnen.

Das Säureamid wurde mit entwässertem Zinkchlorid etwa 5 Stunden im Oelbade auf 240° erhitzt und die nach dem Erkalten fest gewordene, braungefärbte, durchsichtige Masse zunächst mit Wasser und dann mit Natron-

lauge behandelt. Das ausgeschiedene dunkelbraune Oel wurde von der stark alkalischen Flüssigkeit mit Aether getrennt und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab nach dem Extrahiren mit Aether und Abdampfen des letzteren ein gelbes Oel, das in Alkohol gelöst auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure mikroskopisch kleine, gelbe Nädelchen ausschied.

Dieses Doppelsalz war den Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach mit dem Platindoppelsalz des α-Methyldihydroisochinolins — gewonnen aus dem Säureamid mit Phosphorpentoxyd — identisch, auch stimmte der Platingehalt für die Formel.

Platinbestimmung.

0,1124 gr. Substanz gab 0,0310 gr. Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt. 27.79	27.58 pCt.

Phenylaethylbenzamid

$$C_6H_5CH_2 — CH_2 — NH — COC_6H_5$$

1 Mol. ω-Phenylaethylamin in 10 pCt. Natronhydratlösung wurde unter Kühlung und Umschütteln mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nachdem der Geruch des Benzoylchlorids vollständig verschwunden war, wurde der schneeweisse, käsige Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol umgelöst. Weisse Blättchen vom Schm.-P. 113—114°.

Elementaranalyse.

0,1082 gr. Substanz gab

0,3163 gr. Kohlendioxyd entspr. 0,08626 gr. Kohlenstoff,
0,0669 „ Wasser „ 0,00743 „ Wasserstoff

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C 80.00	79.72 pCt.
H 6.66	6.87 „

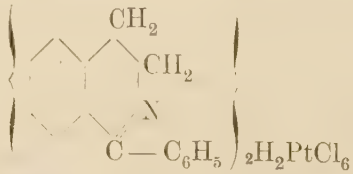
Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Aether, in kaltem Benzol und Chloroform leicht löslich.

Beim Erhitzen des Benzoylphenylaethylamins auf dem Wasserbade mit Phosphorpentachlorid und Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids, resultirte eine gelb gefärbte feste Masse, die aus Ligroin in kleinen Nädelchen krystallisirte. Ihr Chlorgehalt war etwas geringer als derjenige des Imidchlorids ($C_6H_5CH_2CH_2N=CClC_6H_5$) sein sollte. An der Luft zog es Feuchtigkeit an und verwandelte sich ziemlich rasch in das Phenylaethylbenzamid zurück.

Die Condensation des Phenylaethylbenzamids gelang also durch Phosphorpentachlorid nicht, sie gelingt dagegen beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxyd.

Zu diesem Zwecke wurde das Benzoylamid mit Phosphorpentoxyd einige Stunden auf 250—260° erhitzt und die nach dem Erkalten erstarrte, braun gefärbte Masse mit Wasser und dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Das abfiltrirte, dunkel gefärbte, halbfeste Product konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Ich habe die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes bestimmt.

Platindoppelsalz des α-Phenyldihydroisochinolins.



Das obige Reactionsproduct löste sich nicht vollständig in verdünnter Salzsäure; es blieb etwas eines harzigen Productes ungelöst. Das klare Filtrat gab auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure sofort einen orange-

gefärbten, mikrokrystallinischen Niederschlag. Derselbe wurde mit Wasser und heissem Alkohol gewaschen. Schm.-P. 194—195°.

Die Elementaranalyse und der Platingehalt stimmte auf obige Formel.

I. 0,1156 gr. Substanz gab
0,1849 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,05042 gr. Kohlenstoff,
0,0400 „ Wasser „ 0,00444 „ Wasserstoff.
II. 0,1665 gr. Substanz gab 0,0390 gr. Platin.
III. 0,1344 „ „ „ 0,0317 „ „

Berechnet für $(C_{15}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden I.	II.	III.	
C	43.72	43.62	—	—	pCt.
H	3.40	3.84	—	—	„
Pt	23.60	—	23.42	23.58	„

In Wasser und Alkohol ist das Doppelsalz ganz unlöslich.

Zuletzt will ich noch erwähnen, dass ich auch Versuche angestellt habe, um aus dem Phenylaethylformamid das Dihydroisochinolin darzustellen. Die Versuche misslangen aber, da die Formamidverbindung sich beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, oder auch mit Zinkchlorid unter Kohlenoxyd-Abspaltung, zersetzte.

Phenylaethylformamid

$C_6H_5CH_2 . CH_2 NH CHO$

Dieses Imid wurde durch $^1/_2$-stündiges Kochen des Phenylaethylamins mit Ameisensäure und darauf folgendes Fractioniren erhalten. Bei gewöhnlichem Druck siedet der Körper gegen 300° unter theilweiser Zersetzung. Unter 15 mm Druck liegt der Kochpunkt bei 205°. Farbloses Oel.

Elementaranalyse.

0,1251 gr. Substanz gab
0,3322 gr. Kohlendioxyd, entspr. 0,09060 gr. Kohlenstoff,
0,0840 „ Wasser „ 0,00933 „ Wasserstoff.

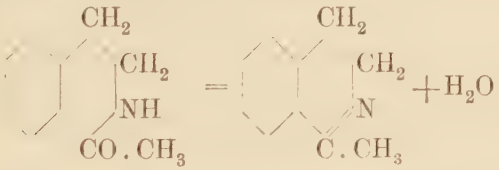
Berechnet für $C_9H_{11}NO$	Gefunden
C 72.48	72.42 pCt.
H 7.38	7.46 „

Das Phenylaethylformamid ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass eine gewisse Analogie zwischen der Säureamidgruppe — NHCO — und der Carbonylgruppe — CHCO — gerade in dem Vermögen in tautomerer Form zu reagiren, nicht zu verkennen ist, konnte man annehmen, dass Benzolderivate mit einer Seitenkette, in welcher das dritte und vierte Glied die Gruppe NH—CO bildet, ähnlich den Verbindungen, welche die Gruppe —CH—CO— enthalten, zur Ringschliessung gebracht werden können.

Ich habe nun gefunden, dass die Acidylderivate des ω-Phenylaethylamins sich wirklich zu Isochinolinderivaten condensiren lassen, gemäss dem Schema:



Das ω-Phenylaethylamin stellte ich mir nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren dar, nämlich aus dem Phenylacetoxim durch Reduction desselben mit Natriumamalgam.

Das Phenylacetaldoxim

$$C_6H_5CH_2CH=NOH$$

wurde gewonnen aus Phenylacetaldehyd und Hydroxylamin. Aus Ligroin krystallisirt der Körper in centrisch gruppirten, weissen Nädelchen vom Schm.-P. 99°. (pag. 50).

Das ω-Phenylaethylamin.

$$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$$

erhielt ich in etwa 90 pCtiger Ausbeute nach der Methode von GOLDSCHMIDT aus dem Aldoxim. Siedepunkt 197 bis 198°. (pag. 51).

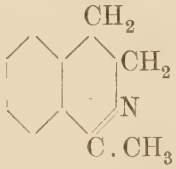
Mit Essigsäureanhydrid gibt dieses Amin das bei 305—306° siedende

Phenylaethylacetamid

$$C_6H_5CH_2CH_2.NH.COCH_3$$

Schmelzpunkt 42—44°. (pag. 52.)

α-Methyldihydroisochinolin



Entsteht nach der oben entwickelten Gleichung beim Vermischen des Phenylaethylacetamids mit Phosphorpentoxyd, oder auch beim Erhitzen mit Chlorzink. Ein bei 237—242° siedendes, gelbes Oel. (pag. 53).

Das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$ ist ein schwer lösliches, orangegelbes Pulver. (pag. 54).

Phenylaethylbenzamid

$$C_6H_5.CH_2.CH_2NHCOC_6H_5$$

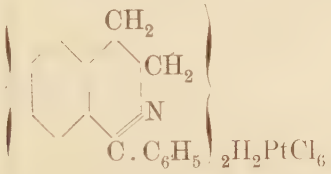
Dargestellt aus Phenylaethylamin, 10 pCt. Natronlauge und Benzoylchloryd. Weisse Blättchen. Schm.-P. 113—114°. (pag. 55).

Dieser Körper wurde mit Phosphorpentoxyd im Oelbad auf 250—260° erhitzt und das Reactionsproduct stark alkalisch gemacht. Die so erhaltene halbfeste Masse konnte nicht umkrystallisirt werden, wesshalb ihre Zu-

sammensetzung durch die Darstellung und die vollständige Analyse eines Platindoppelsalzes ermittelt wurde.

Das Platindoppelsalz des

α-Phenyldihydroisochinolins



ist ein orange gefärbter mikrokrystallinischer Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. (pag. 56).

Phenylaethylformamid

$C_6H_5CH_2CH_2NHCHO$

erhielt ich aus dem Amin und Ameisensäure. Unter 15 mm. Druck liegt der Kochpunkt des wasserhellen Oeles bei 205°. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, oder mit Chlorzink versetzt sich die Verbindung unter Kohlenoxydabspaltung; ein Isochinolinderivat konnte daraus nicht gewonnen werden. (pag. 57).